




(1)

**Cosmetic and dermatologic photoprotective O/W-macroemulsions or O/W-microemulsions containing polysulfonated sunscreen agents**

**Patent number:** DE19950059.  
**Publication date:** 2001-04-19  
**Inventor:** DOERSCHNER ALBRECHT (DE); KNUEPPEL ANJA (DE); MUELLER ANJA (DE); GERS-BARLAG HEINRICH (DE)  
**Applicant:** BEIERSDORF AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** A61K7/42  
- **European:** A61K8/06C, A61K8/34C, A61K8/36, A61K8/37C, A61K8/49F1, A61K8/86, A61K8/891, A61K8/896, A61K8/898, A61Q17/04  
**Application number:** DE19991050059 19991016  
**Priority number(s):** DE19991050059 19991016

**Also published as:**

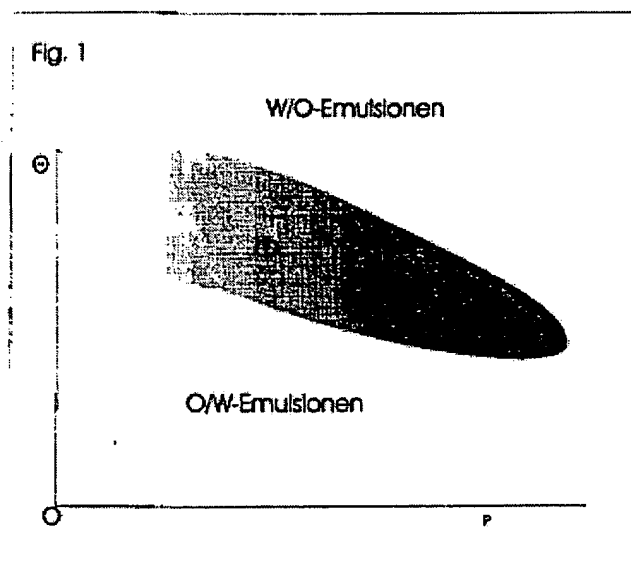
 EP1092414 (A2)  
 JP2001151656 (A)  
 EP1092414 (A3)

Abstract not available for DE19950059

Abstract of correspondent: **EP1092414**

An oil-in-water (O/W) emulsion (especially a microemulsion) containing one or more UV filters with = 2 sulfonic acid or sulfonate groups also contains (A) an emulsifier whose lipophilicity is dependant on either (i) pH or (ii) temperature; and (B) optionally also an oil- or aqueous phase-soluble or -dispersible emulsifier which is preferably other than of type (A) and which preferably acts as a W/O emulsifier.

An oil-in-water (O/W) emulsion (especially a microemulsion) containing one or more UV filters with = 2 sulfonic acid or sulfonate groups also contains (A) an emulsifier whose lipophilicity is dependant on either (i) pH (increasing or decreasing with increase or decrease in pH or vice-versa) or (ii) temperature (the lipophilicity increasing with increasing temperature and the hydrophilicity increasing with decreasing temperature); and (B) optionally also an oil- or aqueous phase-soluble or -dispersible emulsifier which is preferably other than of type (A) and which preferably acts as a W/O emulsifier.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 50 059 A 1

51 Int. Cl. 7:  
A 61 K 7/42

21 Aktenzeichen: 199 50 059.2  
22 Anmeldetag: 16. 10. 1999  
43 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

1

DE 199 50 059 A 1

71 Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

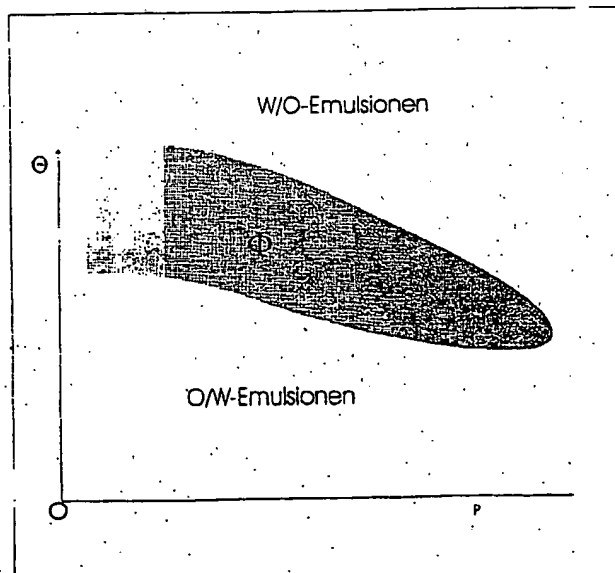
72 Erfinder:  
Gers-Barlag, Heinrich, Dr., 25495 Kummerfeld, DE;  
Müller, Anja, 23843 Rümpel, DE; Dörschner,  
Albrecht, 20146 Hamburg, DE; Knüppel, Anja,  
20257 Hamburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 197 11 244 A1  
DE 196 31 863 A1  
DE 44 09 689 A1  
DE 43 41 001 A1  
DE 694 05 649 T2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen in Form von O/W-Makroemulsionen oder O/W-Mikroemulsionen, mit einem Gehalt an mehrfach sulfonierten Lichtschutzfiltern
- 57 Sprühbare Öl-in-Wasser-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen, enthaltend Emulgatoren, deren Lipophile entweder vom pH-Wert oder von der Temperatur abhängig ist und eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen aus der Gruppe der Verbindungen, welche mindestens zwei Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen an ihrem Molekülgerüst tragen.



DE 199 50 059 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Lichtschutzformulierungen, insbesondere kosmetische und dermatologische Lichtschutzmittel.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langweilige UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist und daß dementsprechend die UV-B-Strahlen für die meisten Lichtschäden an der menschlichen Haut verantwortlich seien. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung ist. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung noch verstärkt werden.

So ist es u. a. erwiesen, daß selbst die UV-A-Strahlung unter ganz normalen Alltagsbedingungen ausreicht, um innerhalb kurzer Zeit die Collagen- und Elastinfasern zu schädigen, die für die Struktur und Festigkeit der Haut von wesentlicher Bedeutung sind. Hierdurch kommt es zu chronischen lichtbedingten Hautveränderungen – die Haut "altert" vorzeitig. Zum klinischen Erscheinungsbild der durch Licht gealterten Haut gehören beispielsweise Falten und Fältchen sowie ein unregelmäßiges, zerfurchtes Relief. Ferner können die von lichtbedingter Hautalterung betroffenen Partien eine unregelmäßige Pigmentierung aufweisen. Auch die Bildung von braunen Flecken, Keratosen und sogar Karzinomen bzw. malignen Melanomen ist möglich. Eine durch die alltägliche UV-Belastung vorzeitig gealterte Haut zeichnet sich außerdem durch eine geringere Aktivität der Langerhanszellen und eine leichte, chronische Entzündung aus.

Etwa 90% der auf die Erde gelangenden ultravioletten Strahlung besteht aus UV-A-Strahlen. Während die UV-B-Strahlung in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variiert (z. B. Jahres- und Tageszeit oder Breitengrad), bleibt die UV-A-Strahlung unabhängig von jahres- und tageszeitlichen oder geographischen Faktoren Tag für Tag relativ konstant. Gleichzeitig dringt der überwiegende Teil der UV-A-Strahlung in die lebende Epidermis ein, während etwa 70% der UV-B-Strahlen von der Hornschicht zurückgehalten werden.

Vorbeugender Schutz gegen UV-A-Strahlen, beispielsweise durch Auftrag von Lichtschutzfiltersubstanzen in Form einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung auf die Haut, ist daher von grundsätzlicher Wichtigkeit.

Im allgemeinen ist das Lichtabsorptionsverhalten von Lichtschutzfiltersubstanzen sehr gut bekannt und dokumentiert, zumal in den meisten Industrieländern Positivlisten für den Einsatz solcher Substanzen existieren, welche recht strenge Maßstäbe an die Dokumentation anlegen. Für die Dosierung der Substanzen in den fertigen Formulierungen können die Extinktionswerte allenfalls eine Orientierungshilfe bieten, denn durch Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen der Haut oder der Hautoberfläche selbst können Unwägbarkeiten auftreten. Ferner ist in der Regel schwierig vorab abzuschätzen, wie gleichmäßig und in welcher Schichtdicke die Filtersubstanz in und auf der Hornschicht der Haut verteilt ist.

Zur Prüfung der UV-A-Schutzleistung wird üblicherweise die IPD-Methode verwendet (IPD = immediate pigment darkening). Hierbei wird – ähnlich der Bestimmung des Lichtschutzfaktors – ein Wert ermittelt, der angibt, um wieviel länger die mit dem Lichtschutzmittel geschützte Haut mit UV-A-Strahlung bestrahlt werden kann, bis die gleiche Pigmentierung auftritt wie bei der ungeschützten Haut.

Eine andere, europaweit etablierte Prüfungsmethode ist der Australische Standard AS/NZS 2604, 1997. Dabei wird die Absorption der Zubereitung im UV-A-Bereich gemessen. Um den Standard zu erfüllen, muß die Zubereitung mindestens 90% der UV-A-Strahlung im Bereich 320–360 nm absorbieren.

Die Einsatzkonzentration bekannter Lichtschutzfiltersubstanzen, die insbesondere auch im UV-A-Bereich eine hohe Filterwirkung zeigen, ist häufig gerade in Kombination mit anderen als Festkörper vorliegenden Substanzen begrenzt. Es bereitet daher gewisse formulierungstechnische Schwierigkeiten, höhere Lichtschutzfaktoren bzw. UV-A-Schutzleistung zu erzielen.

Da Lichtschutzfiltersubstanzen in der Regel kostspielig sind und da manche Lichtschutzfiltersubstanzen zudem schwierig in höheren Konzentrationen in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten sind, war es eine Aufgabe der Erfindung, auf einfache und preiswerte Weise zu Zubereitungen zu gelangen, welche bei ungewöhnlich niedrigen Konzentrationen an herkömmlichen UV-A-Lichtschutzfiltersubstanzen dennoch eine akzeptable oder sogar hohe UV-A-Schutzleistung erreichen.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen. Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, beispielsweise Hydroxyradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Um diesen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

formulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Der Lichtschutzfaktor (LSF, oft auch, dem englischen Sprachgebrauch angepaßt, SPF genannt) gibt an, um wieviel länger die mit dem Lichtschutzmittel geschützte Haut bestrahlt werden kann, bis die gleiche Erythemreaktion auftritt wie bei der ungeschützten Haut (also zehnmal so lang gegenüber ungeschützter Haut bei LSF = 10).

Jedenfalls erwartet der Verbraucher zum einen – nicht zuletzt wegen der ins Licht der Öffentlichkeit gerückten Diskussion über das sogenannte "Ozonloch" – zuverlässige Angaben des Herstellers zum Lichtschutzfaktor, zum anderen geht eine Tendenz des Verbrauchers zu höheren und hohen Lichtschutzfaktoren.

Da Lichtschutzfiltersubstanzen in der Regel kostspielig sind, und da manche Lichtschutzfiltersubstanzen zudem schwierig in höheren Konzentrationen in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten sind, war es eine weitere Aufgabe der Erfindung, auf einfache und preiswerte Weise zu Zubereitungen zu gelangen, welche bei ungewöhnlich niedrigen Konzentrationen an herkömmlichen Lichtschutzfiltersubstanzen dennoch akzeptable oder sogar hohe LSF-Werte erreichen.

Übliche kosmetische Darreichungsformen sind Emulsionen. Darunter versteht man im allgemeinen ein heterogenes System aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. Die eine liegt dabei in Form von Tröpfchen vor (disperse oder innere Phase), während die andere Flüssigkeit eine kontinuierliche (kohärente oder innere Phase) bildet. Seltener Darreichungsformen sind multiple Emulsionen, also solche, welche in den Tröpfchen der dispergierten (oder diskontinuierlichen) Phase ihrerseits Tröpfchen einer weiteren dispergierten Phase enthalten, z. B. W/O/W-Emulsionen und O/W/O-Emulsionen.

Neuere Erkenntnisse führten in letzter Zeit zu einem besseren Verständnis praxisrelevanter kosmetischer Emulsionen. Dabei geht man davon aus, daß die im Überschuß eingesetzten Emulgatormischungen lamellare flüssigkristalline Phasen bzw. kristalline Gelphasen ausbilden. In der Gelnetworktheorie werden Stabilität und physikochemische Eigenschaften solcher Emulsionen auf die Ausbildung von viskoelastischen Gelnetworken zurückgeführt.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

Um die Metastabilität von Emulsionen gewährleisten zu können, sind in der Regel grenzflächenaktive Substanzen, also Emulgatoren, nötig. An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren völlig unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen. So ist bekannt, daß bei manchen besonders empfindlichen Personen bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren und gleichzeitige Einwirkung von Sonnenlicht ausgelöst werden.

Es ist möglich, emulgatorfreie Zubereitungen herzustellen, welche beispielsweise in einer wäßrigen Phase dispergierte Öltröpfchen, ähnlich einer O/W-Emulsion, aufweisen. Voraussetzung dafür kann sein, daß die kontinuierliche wäßrige Phase ein die dispergierte Phase stabilisierendes Gelgerüst aufweist und andere Umstände mehr. Solche Systeme werden gelegentlich Hydrodispersionen oder Oleodispersionen genannt, je nachdem, welches die disperse und welches die kontinuierliche Phase darstellt.

Es ist für die kosmetische Galenik aber weder nötig noch möglich, auf Emulgatoren ganz zu verzichten, zumal eine gewisse Auswahl an besonders milden Emulgatoren existiert. Allerdings besteht ein Mangel des Standes der Technik an einer befriedigend großen Vielfalt solcher Emulgatoren, welche dann auch das Anwendungsspektrum entsprechend milder und hautverträglicher kosmetischer Zubereitungen deutlich verbreitern würde.

So war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen mit hervorragenden hautpflegenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Ein Nachteil insbesondere von O/W-Emulsionen ist oft deren mangelnde Stabilität gegenüber höheren Elektrolytkonzentrationen, was sich in Phasentrennung äußert. Dies kann zwar auch bei W/O-Emulsionen gelegentlich zu Problemen führen, tritt dort aber bei weitem nicht so in den Vordergrund wie bei O/W-Systemen. Zwar läßt sich diesen oft durch geeignete Wahl des Emulgatorsystems in gewissem Maße Abhilfe schaffen, es treten dann aber ebensooft andere Nachteile auf.

Es ist andererseits oft wünschenswert, bestimmte Elektrolyte einzusetzen, um deren sonstige physikalische, chemische bzw. physiologische Eigenschaften nutzen zu können.

Üblicherweise werden die Konzentrationen aller Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung in solchen Einheiten wie Gewichts-%, Mol-% und dergleichen angegeben. Aufgrund ihrer mehr oder minder stark ausgeprägten Dissoziation in Kationen und Anionen, oftmals in mehreren Dissoziationsstufen, erscheint es manchmal zweckmäßiger für die Schilderung der vorliegenden Erfindung und ihres technischen Hintergrundes, von der Ionenstärke eines gegebenen Elektrolytes in seiner Lösung auszugehen.

Die Ionenstärke  $I$  einer Elektrolytlösung ist definiert als

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

wobei  $c_i$  die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten (in mol/l) und  $z_i$  deren Ladungszahlen darstellen. Die physikalische Einheit der Ionenstärke ist die einer Konzentration (mol/l).

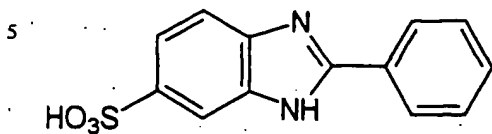
Eine 1-%ige (= 0,17-molare) Kochsalzlösung hat beispielsweise eine Ionenstärke  $I = 0,17$ .

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Lösungswege zu kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen, aufzudecken, welche gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen – bzw. erhöhten Ionenstärken – stabil sind.

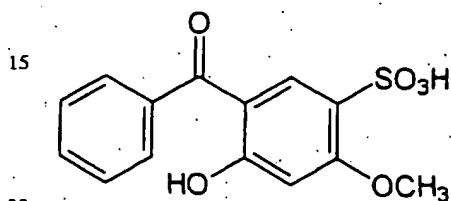
Bestimmte wasserlösliche, UV-Filtersubstanzen stellen Elektrolyte dar. Sie liegen zumeist als Alkalisalze bzw. in wäßriger Lösung in dissoziierter Form vor. Solche wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen tragen zumeist an ihrem Mole-

külgerrüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen:

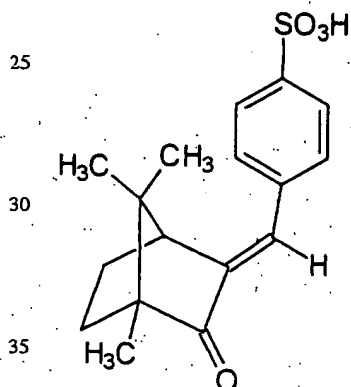
Die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz:



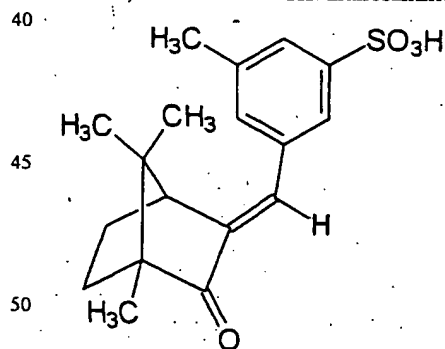
10 Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



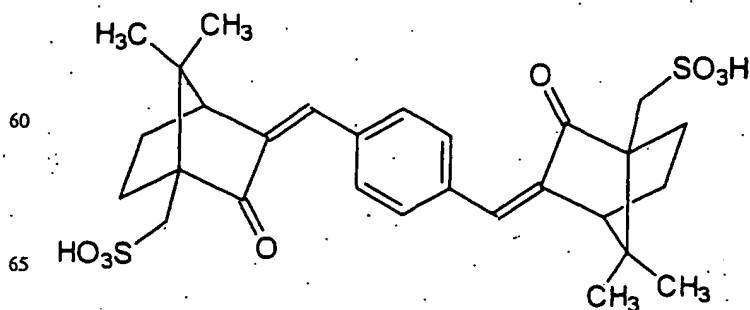
Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)-benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Die 2-Methyl-5-(2-oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-borylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-borylidenmethyl)-10-Sulfonsäure bezeichnet:



zu erstellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Lösungswege zu kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen, aufzudecken, welche gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen – bzw. erhöhten Ionenstärken – stabil sind, insbesondere, wenn dies auf die Verwendung eines oder mehrerer wasserlöslicher UV-Filtersubstanzen, zumal solcher, die an ihrem Molekülgerüst gleich mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, beruht.

Natürlich ist dem Fachmann eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, stabile O/W-Zubereitungen zur kosmetischen oder dermatologischen Anwendung zu formulieren, beispielsweise in Form von Cremes und Salben, die im Bereich von Raum- bis Hauttemperatur streichfähig sind, oder als Lotionen und Milche, die in diesem Temperaturbereich eher fließfähig sind. Der Stand der Technik kennt allerdings nur wenige Formulierungen, die so dünnflüssig sind, daß sie beispielsweise sprühbar wären.

Zudem haben dünnflüssige Zubereitungen des Standes der Technik häufig den Nachteil, daß sie instabil, auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind. Dünnflüssige Produkte, in denen beispielsweise stark polare Öle – wie die in handelsüblichen Produkten sonst häufig verwendeten Pflanzenöle – ausreichend stabilisiert sind, gibt es daher zur Zeit auf dem Markt nicht.

Unter dem Begriff "Viskosität" versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier, benachbarter Schichten einen Widerstand (Zähigkeit, innere Reibung) entgegenzusetzen. Man definiert heute diese sogenannte dynamische Viskosität nach  $\eta = \tau/D$  als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung. Für newtonsche Flüssigkeiten ist  $\eta$  bei gegebener Temperatur eine Stoffkonstante mit der SI-Einheit Pascalsekunde (Pa · s).

Der Quotient  $v = \eta/\rho$  aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit wird als kinematische Viskosität  $v$  bezeichnet und in der SI-Einheit  $m^2/s$  angegeben.

Als Fluidität ( $\phi$ ) bezeichnet man den Kehrwert der Viskosität ( $\phi = 1/\eta$ ). Bei Salben und dergleichen wird der Gebrauchswert unter anderem mitbestimmt von der sogenannten Zügigkeit. Unter der Zügigkeit einer Salbe oder Salbengrundlage oder dergleichen versteht man deren Eigenschaft, beim Abstechen verschieden lange Fäden zu ziehen; dementsprechend unterscheidet man kurz- und langzügige Stoffe.

Während die graphische Darstellung des Fließverhaltens Newtonscher Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur eine Gerade ergibt, zeigen sich bei den sogenannten nichtnewtonschen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle  $D$  (Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ ) bzw. der Schubspannung  $\tau$  oft erhebliche Abweichungen. In diesen Fällen läßt sich die sogenannte scheinbare Viskosität bestimmen, die zwar nicht der Newtonschen Gleichung gehorcht, aus der sich jedoch durch graphische Verfahren die wahren Viskositätswerte ermitteln lassen.

Die Fallkörperviskosimetrie ist lediglich zur Untersuchung newtonscher Flüssigkeiten sowie von Gasen geeignet. Sie basiert auf dem Stokes-Gesetz, nach dem für das Fallen einer Kugel durch eine sie umströmende Flüssigkeit die dynamische Viskosität  $\eta$  aus

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_K - \rho_F) \cdot g}{9 \cdot v}$$

bestimmbar ist, wobei

$r$  = Radius der Kugel,  $v$  = Fallgeschwindigkeit,  $\rho_K$  = Dichte der Kugel,  $\rho_F$  = Dichte der Flüssigkeit und  $g$  = Fallbeschleunigung.

O/W-Emulsionen mit einer geringen Viskosität, die eine Lagerstabilität aufweisen, wie sie für marktgängige Produkte gefordert wird, sind nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig zu formulieren. Dementsprechend ist das Angebot an derartigen Formulierungen äußerst gering. Gleichwohl könnten derartige Formulierungen dem Verbraucher bisher nicht gekannte kosmetische Leistungen bieten.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zur Verfügung zustellen, welche eine sehr geringe Viskosität haben und nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

Die Definition für den HLB-Wert ist für Polyolfettsäureester gegeben durch die Formel I

$$HLB = 20 \cdot (1 - S/A)$$

Für eine Gruppe von Emulgatoren, deren hydrophiler Anteil nur aus Ethylenoxideinheiten besteht, gilt die Formel II

$$HLB = E/5$$

wobei

$S$  = Verseifungszahl des Esters,

$A$  = Säurezahl der zurückgewonnenen Säure,

$E$  = Massenanteil Ethylenoxid (in %) am Gesamtmolekül bedeuten.

Emulgatoren mit HLB-Werten von 6–8 sind im allgemeinen W/O-Emulgatoren, solche mit HLB-Werten von 8–18 sind im allgemeinen O/W-Emulgatoren.

Literatur: "Kosmetik – Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel"; W. Umbach (Hrsg.), Georg Thieme Verlag 1988.

Hydrophile Emulgatoren (mit hohen HLB-Werten) sind in der Regel O/W-Emulgatoren. Demgemäß sind hydrophobe oder lipophile Emulgatoren (mit niedrigen HLB-Werten) in der Regel W/O-Emulgatoren.

Die US-Patentschrift 4,931,210 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von W/O/W-Emulsion, wobei als Emulgatoren Polyglycerinpolyricinoleate verwendet werden.

Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen "einfachen", also nichtmultiplen Emulsionen liegen im Bereich von ca. 1  $\mu\text{m}$  bis ca. 50  $\mu\text{m}$ . Solche "Makroemulsionen" sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchigweißgefärbt und opak. Feinere "Makroemulsionen", deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca.  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$  bis ca. 1  $\mu\text{m}$  liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und opak. Solche "Makroemulsionen" haben für gewöhnlich hohe Viskosität.

Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca.  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ , die allerdings nicht mehr als echte Emulsionen aufzufassen sind, ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

Der Tröpfchendurchmesser von Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  bis etwa  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ . Mikroemulsionen sind transluzent und meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

Vorteil von Mikroemulsionen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe wesentlich feiner dispers vorliegen können als in der dispersen Phase von "Makroemulsionen". Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sind. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte durch hohe kosmetische Eleganz aus.

Es ist bekannt, daß hydrophile Emulgatoren bei steigender Temperatur ihr Löslichkeitsverhalten von wasserlöslich zu fettlöslich ändern. Der Temperaturbereich, in dem die Emulgatoren ihre Löslichkeit geändert haben, wird Phaseninversionstemperaturbereich (PIT) genannt.

T. J. Lin, H. Kurihara und H. Ohta (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 26, S. 121-139, März 1975) zeigen bei unpolaren Ölen, daß im Bereich der PIT extrem instabile multiple Emulsionen vorliegen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, diesen Übelständen Abhilfe zu schaffen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche den Zustand der Haut deutlich verbessern, insbesondere die Hautrauhigkeit vermindern.

Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderrohstoffe, insbesondere Talkum, ein Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, daß dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

Aufgabe war daher, all diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Produkte mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit zur Verfügung gestellt werden. Produkte auf dem Gebiete der pflegenden Kosmetik, der dekorativen Kosmetik und der pharmakologischen Galenik sollten gleichermaßen von den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik befreit werden.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, und darin liegt die Lösung der Aufgaben begründet, daß die Öl-in-Wasser-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen

(a) enthaltend mindestens einen Emulgator (Emulgator A), gewählt aus der Gruppe der Emulgatoren mit folgenden Eigenschaften

- ihre Lipophilie ist entweder abhängig vom pH-Wert, dergestalt daß durch Erhöhung oder Senkung des pH-Wertes die Lipophilie zunimmt oder abnimmt, wobei unerheblich ist, welche der beiden Möglichkeiten der Änderung der Lipophilie durch die Erhöhung bzw. Senkung des pH-Wertes bewirkt wird, und/oder

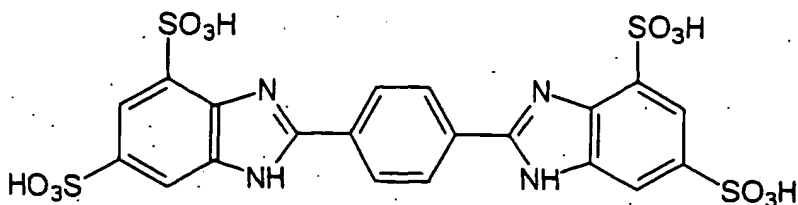
- ihre Lipophilie ist abhängig von der Temperatur, dergestalt, daß die Lipophilie mit steigender Temperatur zunimmt und deren Hydrophilie mit sinkender Temperatur zunimmt,

(b) ferner gegebenenfalls weitere in der Ölphase oder der Wasserphase lösliche oder dispergierbare Substanzen, darunter bevorzugt solche, gewählt aus der Gruppe der nicht unter die Definition des Emulgators A fallende Emulgatoren, insbesondere solche, die vorwiegend als W/O-Emulgatoren wirken,

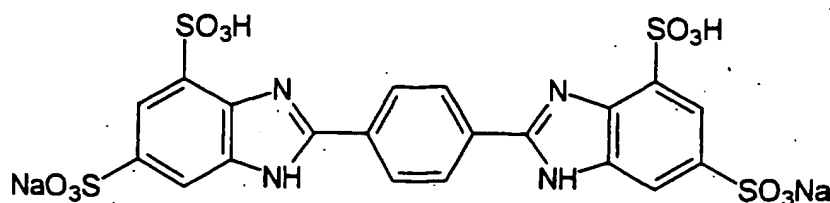
(c) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen aus der Gruppe der Verbindungen, welche mindestens zwei Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen an ihrem Molekülgerüst tragen,

den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

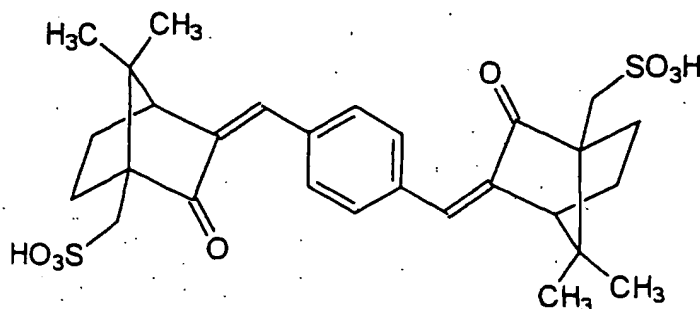
Erfindungsgemäß vorteilhafte UV-Filtersubstanzen aus der Gruppe der Verbindungen, welche mindestens zwei Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen an ihrem Molekülgerüst tragen, sind die Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:



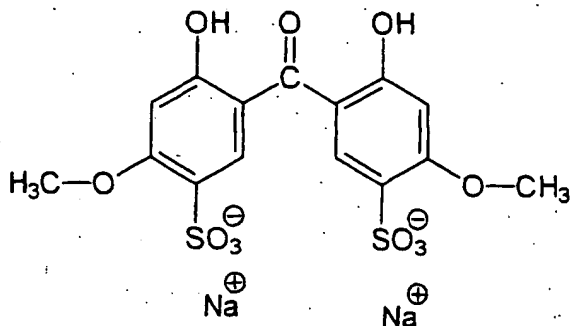
und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:



sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



sowie das Dinatrium-2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,5'-disulfobenzophenon (Benzophenon-9) bzw. dessen Alkalisalze:



Sofern die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation des pH-Wertes eingeleitet wird, sind O/W-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen, erhältlich. Es ist, wenn die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation des pH-Wertes eingeleitet wird, durchaus vorteilhaft, einen oder mehrere weitere, nicht unter die Definition des Emulgators A fallende, weitere Emulgatoren, namentlich W/O-Emulgatoren, einzusetzen.

Erfindungsgemäß können O/W-Mikroemulsionen erhalten werden, wenn der Ölphasenanteil unter etwa 20 Gew.-%, insbesondere unter etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung liegt, weniger als etwa 5 Gew.-% eines zusätzlichen, nicht unter die Definition des Emulgators A fallenden W/O-Emulgators vorliegen und/oder wenn die Ölphase einen hohen Anteil an polaren Ölen aufweist.

Erfindungsgemäß können O/W-Emulsionen ("Makroemulsionen") erhalten werden, wenn weniger als etwa 5 Gew.-% eines zusätzlichen nicht unter die Definition des Emulgators A fallenden W/O-Emulgators und mehr als etwa 20 Gew.-% einer polaren Ölphase vorliegen. Vorteilhaft können zusätzliche Gelbildner (z. B. Carbopole, Xanthangummi, Cellulose-derivate) eingesetzt werden.

Es ist dabei im Einzelfalle möglich, daß die vorgenannten Konzentrationsgrenzen leicht über- oder unterschritten werden und dennoch die betreffenden Emulsionstypen erhalten werden. Dies kommt angesichts der breit streuenden Vielfalt an geeigneten Emulgatoren und Ölbestandteilen für den Fachmann nicht unerwartet, so daß er weiß, daß bei solchen Über- oder Unterschreitungen der Boden der vorliegenden Erfindung nicht verlassen wird.

Sofern die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation der Temperatur eingeleitet wird, sind O/W-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen erhältlich, wobei die Größe der Öltröpfchen im wesentlichen durch die Konzentration des oder der eingesetzten Emulgatoren bestimmt wird, dergestalt, daß eine höhere Emulgatorkonzentration kleinere Tröpfchen bewirkt und geringere Emulgatorkonzentration zu größeren Tröpfchen führt. Es ist, wenn die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation der Temperatur eingeleitet wird, durchaus vorteilhaft, wenngleich nicht unabdingbar, auf weitere, nicht unter die Definition des Emulgators A fallende, weitere Emulgatoren, namentlich W/O-Emulgatoren, zu verzichten.

Sofern die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation des pH-Wertes eingeleitet wird, sind O/W-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen, aber auch O/W/O-Emulsionen erhältlich. Es ist, wenn die Phaseninversion im wesentlichen durch Variation des pH-Wertes eingeleitet wird, durchaus vorteilhaft, einen oder mehrere weitere, nicht unter die Definition des Emulgators A fallende, weitere Emulgatoren, namentlich W/O-Emulgatoren, einzusetzen.

Erfindungsgemäß können O/W-Mikroemulsionen erhalten werden, wenn der Ölphasenanteil unter etwa 20 Gew.-%, insbesondere unter etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung liegt, weniger als etwa 5 Gew.-%



eines zusätzlichen, nicht unter die Definition des Emulgators A fallenden W/O-Emulgators vorliegen und/oder wenn die Ölphase einen hohen Anteil an polaren Ölen aufweist.

Erfindungsgemäß können O/W-Emulsionen ("Makroemulsionen") erhalten werden, wenn weniger als etwa 5 Gew.-% eines zusätzlichen nicht unter die Definition des Emulgators A fallenden W/O-Emulgators und mehr als etwa 20 Gew.-% einer polaren Ölphase vorliegen. Vorteilhaft können zusätzliche Gelbildner (z. B. Carbopole, Xanthangummi, Cellulose-derivate) eingesetzt werden.

Es ist dabei im Einzelfalle möglich, daß die vorgenannten Konzentrationsgrenzen leicht über- oder unterschritten werden und dennoch die betreffenden Emulsionstypen erhalten werden. Dies kommt angesichts der breit streuenden Vielfalt an geeigneten Emulgatoren und Ölbestandteilen für den Fachmann nicht unerwartet, so daß er weiß, daß bei solchen Über- oder Unterschreitungen der Boden der vorliegenden Erfindung nicht verlassen wird.

Es hat sich in erstaunlicher Weise herausgestellt, daß das oder die erfindungsgemäß eingesetzten Pigmentpartikel als Festkörper, und zwar gewissermaßen "verkapselt", nämlich abgetrennt von anderen Bestandteilen der Zubereitungen vorliegen, in welchen sie teilweise sogar begrenzte Löslichkeit besitzen können. Es wird angenommen, daß die Festkörperpartikel der schwerlöslichen UV-Filtersubstanzen durch das erfindungsgemäße Einarbeitungsverfahren einen Hüllfilm erhalten, welcher vermutlich als wesentlichen Bestandteil Emulgatormolekeln enthält.

Erfindungsgemäß kann die Rekristallisation des oder der erfindungsgemäß eingesetzten s-Triazinderivate verhindert werden. Darüber hinaus sind erfindungsgemäß Lichtschutzzubereitungen erhältlich, welche vorzügliche Anwendungseigenschaften aufweisen.

In Fig. 1 wird eine stark vereinfachte Darstellung eines Phasendiagrammes wiedergegeben. Der variable Parameter P wird gegen die Temperatur  $\theta$  als zweite Variable aufgetragen. P stellt dabei einen Konzentrationsparameter dar, entweder den Anteil der Ölphase, den Anteil der Wasserphase oder die Konzentration eines Emulgators oder eines Emulgatorgemisches. Für erfindungsgemäße Systeme gilt dabei, daß bei niedrigeren Temperaturen eine O/W-Emulsion vorliegt und bei Erhöhung der Temperatur der Phaseninversionsbereich durchlaufen werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden W/O-Emulsionen beobachtet. Die Struktur des Systems im Phaseninversionsbereich ist dem Anschein nach nicht kritisch für die vorliegende Erfindung. Denkbar ist beispielsweise, daß im Phaseninversionsbereich lamellare Phasen, bikontinuierliche Phasen, kubische, hexagonale bzw. invers hexagonale Phasen vorliegen, auch daß der Phaseninversionsbereich aus mehreren gleichartigen oder mehr oder weniger unterschiedlichen Phasen zusammengesetzt ist.

Der Phaseninversionsbereich läßt sich mathematisch darstellen als Punktmenge innerhalb des geradlinigen Koordinatensystems Z, welches durch die Größen Temperatur, der Konzentration eines geeigneten Emulgators bzw. eines Emulgatorgemisches in der Zubereitung sowie die jeweiligen Konzentrationen der Ölphase und der Wasserphase gebildet wird, gemäß:

$$\sum = \{O, \theta, m, H, W\},$$

mit

O – Koordinatenursprung

$\theta$  – Temperatur

m – Konzentration des Emulgators/Emulgatorgemisches

H – Konzentration der Ölphase

W – Konzentration der Wasserphase

Dabei muß gänzlich natürlich in einem mehrkomponentigen Emulgatorsystem der Beitrag  $m_i$  jedes einzelnen Emulgators zur Gesamtfunktion berücksichtigt werden, was bei einem i-komponentigen Emulgatorsystem zur Beziehung

$$\sum = \{O, \theta, m_1, m_2, \dots, m_i, H, W\} \text{ führt.}$$

Der Phaseninversionsbereich  $\Phi$  stellt dabei im mathematischen Sinne ein zusammenhängendes Gebiet oder eine Vielzahl zusammenhängender Gebiete innerhalb des Koordinatensystems  $\sum$  dar.  $\Phi$  repräsentiert die Gesamtmenge der Koordinatenpunkte  $K(\theta, a, m_1, m_2, \dots, m_i, H, W)$ , welche erfindungsgemäße Gemische aus Wasserphase der Konzentration W, Ölphase der Konzentration H, i erfindungsgemäßen Emulgatoren der Konzentration  $m_i$  bei der Temperatur  $\theta$  bestimmen, und für welche gilt, daß beim Übergang von einer Koordinate  $K_1 \notin \Phi$  zu einer Koordinate  $K_2 \in \Phi$  Phaseninversion eintritt, wie in Fig. 2 beschrieben.

Unerheblich ist dabei, ob der Phaseninversionsbereich eines gegebenen Systems ein einziges zusammenhängendes  $(i+3)$ -dimensionales Gebiet darstellt oder aus mehreren zusammenhängenden, aber voneinander getrennten solchen Gebieten besteht, also mehreren Phaseninversionsbereichen eines gegebenen Systems entsprechend. Im Rahmen der hiermit vorgelegten Offenbarung wird daher stets verallgemeinernd von "dem" oder "einem" Phaseninversionsbereich gesprochen, auch bei Vorliegen zweier oder mehrerer voneinander getrennter solcher Bereiche.

Als variable Koordinaten in Fig. 2 werden Temperatur  $\theta$  und die der vorgeschilderte Konzentrationsparameter P angegeben, wobei offengelassen bleiben kann, um welchen speziellen Konzentrationsparameter es sich handelt. Beim Übergang von  $K_1$  nach  $K_2$  wird lediglich die Temperatur erhöht, die anderen Variablen werden konstant gehalten.

Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen ist dieser Prozeß nicht reversibel, d. h., kehrt das System von der Koordinate  $K_2 \in \Phi$  wieder zur Koordinate  $K_1 \notin \Phi$  zurück, können erfindungsgemäße transparente O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Die Praxis der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion besteht demgemäß vorteilhaft darin, nach Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere erfindungsgemäß verwendete O/W-Emulgatoren, letzterer oder letztere vorliegend in Konzentrationen, bei welchen Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren zusammenzugeben, durch Erhö-

misch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Es ist dabei aber auch möglich, mehrere Parameter zugleich zu variieren, wie in Fig. 3 angezeigt. In Fig. 3 wird die Konzentration der Wasserphase gegen die Temperatur aufgetragen. Ausgehend von der Koordinate  $K_1 \notin \Phi$  können durch Erhöhung der Temperatur, unter Beibehaltung aller anderen Parameter, die Koordinaten  $K_2 \notin \Phi$  und  $K_4 \notin \Phi$  erreicht werden bzw.  $K_3 \in \Phi$ . Ausgehend von den Koordinaten  $K_3$  und  $K_4$  können durch Senken der Temperatur, unter Beibehaltung aller anderen Parameter, zurück zur Koordinate  $K_1$  erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Ausgehend von den Koordinaten  $K_3$  und  $K_4$  kann durch Senken der Temperatur, und durch zusätzliche Variation der Konzentration der Ölphase, in Fig. 3 durch Zugabe von Wasser, die Koordinate  $K_5$  erreicht und können erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Es ist angesichts der Fig. 3 konsequent, daß, ausgehend von der Koordinate  $K_4$ , obwohl dieser außerhalb des Phaseninversionsbereiches befindlich ist, Systeme erhalten werden können, ähnlich denen, die von  $K_3$  ausgehen, da ja auch ausgehend von  $K_4$  bei Senkung der Temperatur der Phaseninversionsbereich zwangsläufig durchschritten werden muß.

Auch ausgehend von der Koordinate  $K_1$  kann durch Variation der Konzentration der Wasserphase, also beispielsweise durch Zugabe von Wasser, wie in Fig. 3 aufgeführt, die Koordinate  $K_5$  erreicht und können erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsionen erhalten werden. Dazu muß allerdings vorausgeschickt werden, daß in diesem Falle bereits eine erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsion, gewissermaßen als Konzentrat, vorliegen muß, welches dann durch Verdünnen zu einer erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsion veränderter Zusammensetzung umgesetzt wird.

Es war jedoch nach allem erstaunlich und verfügt daher über eigenständige erfinderische Tätigkeit, daß auch ausgehend von der Koordinate  $K_2$ , welche außerhalb des Phaseninversionsbereiches liegt, sei es bei einfacher Variation der Temperatur zurück zur Koordinate  $K_1$  oder zusätzlicher Variation der Konzentration der Ölphase, also beispielsweise durch zusätzliches Verdünnen mit einer Wasserphase zur Koordinate  $K_5$ , erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsionen erhältlich sind, ohne daß Phaseninversion durchlaufen wird. Dies geschieht vorteilhaft auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe, welche unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches eine O/W-Emulsion bilden, auf eine Temperatur bringt,

- bei welcher die in der Ölphase löslichen Komponenten entweder gelöst oder zumindest in geschmolzenem Zustande vorliegen
- und welche mindestens der Schmelztemperatur der höchstschmelzenden, nicht in gelöstem Zustande vorliegenden Ölkomponeente entspricht,
- welche unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches des Systemes liegt,

und die entstandene O/W-Emulsion unter Bildung einer O/W-Mikroemulsion hernach auf Raumtemperatur abkühlt. Dies geschieht bevorzugt unter Rühren.

Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet, wenn den erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen wärmeempfindliche oder leichtflüchtige Substanzen einverleibt werden sollen. Darüber hinaus ist dieses bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführende Verfahren gegenüber üblichen Verfahren energiesparend.

In Fig. 4 wird der Fall beschrieben, in welchem in der Koordinate  $L_1$  zunächst kein erfindungsgemäßer O/W-Emulgator vorliegt, und in welchem das System durch Erhöhen der Temperatur auf eine Koordinate  $L_3 \notin \Phi$  oder auf eine Koordinate  $L_2 \notin \Phi$  gebracht wird. Selbstverständlich kann die Koordinate  $L_2$  auch durch Abkühlen eines in der Koordinate  $L_3$  vorliegenden Systems erreicht werden. Die Koordinaten  $L_2$  und  $L_3$ , in denen beispielsweise W/O-Emulsionen vorliegen können, unterscheiden sich prinzipiell lediglich dadurch, daß die  $L_3$  zugeordnete Temperatur höher ist als jede Temperatur, die dem Phaseninversionstemperaturbereiche zugeordnet werden kann.

Die Gegenwart eines zusätzlichen W/O-Emulgators für Systeme, die in Fig. 4 symbolisiert werden, ist nicht unbedingt erforderlich, allerdings vorteilhaft. Zugabe eines erfindungsgemäßen O/W-Emulgators oder mehrerer solcher Emulgatoren in den Koordinaten  $L_2$  oder  $L_3$ , bei Senkung der Temperatur, befördert das System zur Koordinate  $L_4$ , bei welcher dann eine erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsion vorliegt.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht demgemäß darin, nach der Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser- und Ölphase und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und durch Zugabe des erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgators oder der erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgatoren zum Gemisch Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Es übersteigt nicht das Können des Fachmannes, durch einfache Versuche den geeigneten Temperaturbereich zu ermitteln, innerhalb dessen ein gegebenes Gemisch Phaseninversion durchlaufen kann. Überlicherweise ist dieser Temperaturbereich zwischen 70 und 95°C zu wählen, kann im Einzelfalle auch darüber oder darunter angesiedelt sein.

In der Praxis ist möglich und gegebenenfalls sogar vorteilhaft, bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion den Temperaturbereich, der dem Phaseninversionsbereich zugeordnet werden kann, auch zu übersteigen, da beim Abkühlen auf Raumtemperatur dieser Bereich dann zwangsläufig durchlaufen wird.

Die Praxis der Herstellung einer erfindungsgemäßen Emulsion besteht vorteilhaft darin, nach Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere Emulgatoren vom Typ A, letzterer oder letztere vorliegend in Konzentrationen, bei welchen Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren auf eine Temperatur zu erwärmen, bei welcher Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und durch Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Wertes des Gemisches Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Ein oder mehrere zwischengeschaltete Homogenisierungsschritte sind vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, nach der Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser und Ölphase, ein oder mehrere Emulgatoren vom Typ A letzterer oder letztere vorliegend in Konzentrationen, bei welchen Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren auf einen pH-Wert zu bringen, bei welchem Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und durch Erhöhung der Temperatur des Gemisches Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Ein oder mehrere zwischengeschaltete Homogenisierungsschritte sind vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig.

Eine dritte vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, nach der Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere Emulgatoren vom Typ A und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren auf einen pH-Wert und eine Temperatur zu bringen, bei welchen Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und durch Zugabe des Emulgators A oder der Emulgatoren A zum Gemisch Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Ein oder mehrere zwischengeschaltete Homogenisierungsschritte sind vorteilhaft, aber nicht zwingend notwendig.

In der Praxis ist möglich und gegebenenfalls sogar vorteilhaft, bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Emulsion den Temperaturbereich, der dem Phaseninversionsbereich zugeordnet werden kann auch zu übersteigen, da beim Abkühlen auf Raumtemperatur dieser Bereich dann zwangsläufig durchlaufen wird.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten anorganische Pigmente, welche röntgenamorph oder nichtröntgenamorph sind, auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ), Mangans (z. B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z. B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von  $\text{TiO}_2$ .

Röntgenamorphe Oxidpigmente sind Metalloxide oder Halbmetalloxide, welche bei Röntgenbeugungsexperimenten keine oder keine erkenntliche Kristallstruktur erkennen lassen. Oftmals sind solche Pigmente durch Flammenreaktion erhältlich, beispielsweise dadurch, daß ein Metall- oder Halbmetalloxyd mit Wasserstoff und Luft (oder reinem Sauerstoff) in einer Flamme umgesetzt wird.

In kosmetischen, dermatologischen oder pharmazeutischen Formulierungen werden röntgenamorphe Oxidpigmente als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel, Fließhilfsmittel, zur Emulsions- und Dispersionsstabilisierung und als Trägersubstanz (beispielsweise zur Volumenerhöhung von feinteiligen Pulvern oder Pudern) eingesetzt.

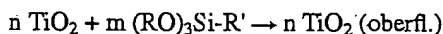
Bekannte und in der kosmetischen oder dermatologischen Galenik oftmals verwendete röntgenamorphe Oxidpigmente sind die Siliciumoxide des Typs Aerosil® (CAS-Nr. 7631-86-9). Aerosile®, erhältlich von der Gesellschaft DEGUSSA, zeichnen sich durch geringe Partikelgröße (z. B. zwischen 5 und 40 nm) aus, wobei die Partikel als kugelförmige Teilchen sehr einheitlicher Abmessung anzusehen sind. Makroskopisch sind Aerosile® als lockere, weiße Pulver kenntlich. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind röntgenamorphe Siliciumdioxidpigmente besonders vorteilhaft, und unter diesen gerade solche des Aerosil®-Typs bevorzugt.

Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil® OX50, Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® MOX 80, Aerosil® MOX 170, Aerosil® COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil® R 805, Aerosil® R 812, Aerosil® R 972, Aerosil® R 974, Aerosil® R976.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% röntgenamorphe Oxidpigmente.

Die nichtröntgenamorphen anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d. h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte  $\text{TiO}_2$ -Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1–30 Gew.-%, bevorzugt 0,1–10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Emulgatoren A werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Emulgatoren, welche gute Protonendonoren bzw. Protonenakzeptoren darstellen, wobei gewährleistet sein muß, daß ihre Lipophilie entweder abhängig ist vom pH-Wert, dergestalt daß durch Erhöhung oder Senkung des pH-Wertes die Lipophilie zunimmt oder abnimmt, wobei unerheblich ist, welche der beiden Möglichkeiten der Änderung der Lipophilie durch die Erhöhung bzw. Senkung des pH-Wertes bewirkt wird, oder ihre Lipophilie abhängig ist von der Temperatur, dergestalt, daß die Lipophilie mit steigender Temperatur zunimmt und deren Hydrophilie mit sinkender Temperatur zunimmt, oder ihre Lipophilie abhängig ist von pH-Wert und der Temperatur, dergestalt daß durch Erhöhung oder Senkung des pH-Wertes die Lipophilie zunimmt oder abnimmt, wobei unerheblich ist, welche der beiden Möglichkeiten der Änderung der Lipophilie durch die Erhöhung bzw. Senkung des pH-Wertes bewirkt wird, und daß die Lipophilie mit steigender Temperatur zunimmt und deren Hydrophilie mit sinkender Temperatur zunimmt.

hoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten Produkte, z. B.:

- der Fettalkoholethoxylate,
- der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$ ,
- der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ ,
- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-R'$ ,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n-C(O)-R'$ ,
- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester,
- der ethoxylierten Sorbitanester,
- der Cholesterinethoxylate,
- der ethoxylierten Triglyceride,
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COOH$  und n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
- der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-SO_3-H$ ,
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$ ,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$ ,
- der propoxylierten Wollwachsalkohole,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate  $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$ ,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-C(O)-R'$ ,
- der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$ ,
- der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester,
- der propoxylierten Sorbitanester,
- der Cholesterinpropoxylate,
- der propoxylierten Triglyceride,
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-CH_2-COOH$ ,
- der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel  $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-SO_3-H$ ,
- der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel  $R-O-X_n-Y_m-H$ ,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel  $R-O-X_n-Y_m-R'$ ,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-X_n-Y_m-R'$ ,
- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel  $R-COO-X_n-Y_m-H$ .

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-18, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetarylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20),

Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20),

Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20),

Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20),

Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15),

Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(12)cetylstearylether (Cetareth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Cetareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Cetareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Cetareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Cetareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Cetareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Cetareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Cetareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Cetareth-20), Polyethylenglycol(30)cetylstearylether (Cetareth-30).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat Polyethylenglycol(21)stearat Polyethylenglycol(22)stearat Polyethylenglycol(23)stearat.

Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat.

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.

Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.

Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden, Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.

Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

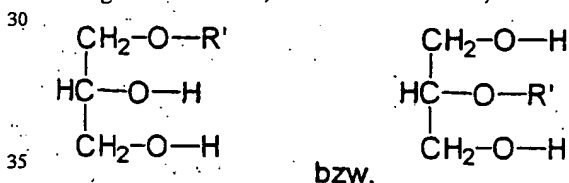
Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glyceryliso-stearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

Es ist ferner vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung als weitere, fakultative, Coemulgatoren eine oder mehrere Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

Aus der Gruppe der Sorbitanester und Saccharoseester, insbesondere der verzweigten und unverzweigten Alkylester und Alkenylester mit Kohlenstoffketten von 4-24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Sorbitanstearat, Sorbitanoleat, Glycerolsorbitanstearat, Saccharosemonostearat, Saccharosemonolaurat, Saccharosepalmitat.

Vorteilhaft können die Emulgatoren des Typs A gewählt aus der Gruppe der Monoglycerinmonocarbonsäure-monoester gewählt werden, insbesondere solche, welche durch die Strukturen

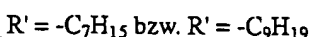


gekennzeichnet sind, wobei R' einen verzweigten oder unverzweigten Acylrest mit 6-14 Kohlenstoffatomen darstellt. Vorteilhaft wird R' gewählt aus der Gruppe der unverzweigten Acylreste.

Die diesen Estern zugrundeliegenden Säuren sind die

Hexansäure	(Capronsäure)	(R' = -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ),
Heptansäure	(Önanthsäure)	(R' = -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ),
Octansäure	(Caprylsäure)	(R' = -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ),
Nonansäure	(Pelargonsäure)	(R' = -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ),
Decansäure	(Caprinsäure)	(R' = -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ),
Undecansäure		(R' = -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ),
10-Undecensäure	(Undecylensäure)	(R' = -C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ),
Dodecansäure	(Laurinsäure)	(R' = -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ),
Tridecansäure		(R' = -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ),
Tetradecansäure	(Myristinsäure)	(R' = -C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ),

Besonders vorteilhaft stellt R' den Octanoylrest (Caprylsäurerest) bzw. den Decanoylrest (Caprinsäurerest) dar, wird also auch durch die Formeln

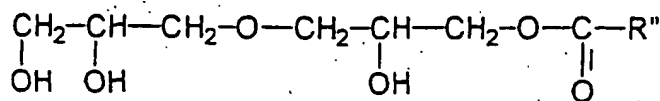


repräsentiert.

Vorteilhaft können die Emulgatoren des Typs A auch aus der Gruppe der Di- und Triglycerin-monocarbonsäure-monoester gewählt werden. Erfindungsgemäß liegen die Di- bzw. Triglycerineinheiten der erfindungsgemäßen Diglycerin-monocarbonsäure-monoester bzw. Triglycerin-monocarbonsäure-monoester als lineare, unverzweigte Moleküle, also

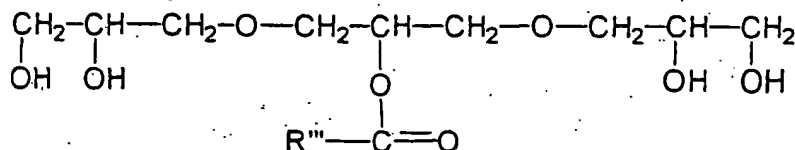
Ein geringer Anteil zyklischer Di- bzw. Triglycerineinheiten sowie über die OH-Gruppen in 2-Stellung veretherte Glycerinmoleküle kann geduldet werden. Es ist jedoch von Vorteil, solche Verunreinigungen so gering wie nur möglich zu halten.

Die erfindungsgemäßen Monocarbonsäuremonoester sind bevorzugt durch folgende Struktur gekennzeichnet:



wobei R'' einen Kohlenwasserstoffrest, vorteilhaft einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest von 5 bis 17 C-Atomen darstellt.

Die erfindungsgemäßen Monocarbonsäureester des Triglycerins sind bevorzugt durch folgende Struktur gekennzeichnet:



wobei R''' einen Kohlenwasserstoffrest, vorteilhaft einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest von 5 bis 17 C-Atomen darstellt.

Die diesen Estern zugrundeliegenden Säuren sind die

Hexansäure	(Capronsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ),
Heptansäure	(Önanthsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ),
Octansäure	(Caprylsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ),
Nonansäure	(Pelargonsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ),
Decansäure	(Caprinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ),
Undecansäure		(R'' bzw. R''' = -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ),
10-Undecensäure	(Undecylensäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ),
Dodecansäure	(Laurinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ),
Tridecansäure		(R'' bzw. R''' = -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ),
Tetradecansäure	(Myristinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ),
Pentadecansäure		(R'' bzw. R''' = -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ),
Hexadecansäure	(Palmitinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ),
Heptadecansäure	(Margarinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ),
Octadecansäure	(Stearinsäure)	(R'' bzw. R''' = -C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ).

Besonders günstig werden R'' und R''' gewählt aus der Gruppe der unverzweigten Alkylreste mit ungeraden C-Zahlen, insbesondere mit 9, 11 und 13 C-Atomen.

Im allgemeinen sind die Monocarbonsäuremonoester des Diglycerins denen des Triglycerins bevorzugt.

Erfindungsgemäß ganz besonders günstig sind

Erfindungsgemäß ganz besonders günstig sind

Diglycerinmonocaprinat	(DMC)	R'' = 9
Triglycerinmonolaurat	(TML)	R''' = 11
Diglycerinmonolaurat	(DML)	R'' = 11
Triglycerinmonomyristat	(TMM)	R''' = 13

Als bevorzugter erfindungsgemäßer Monocarbonsäuremonoester des Diglycerins hat sich das Diglycerinmonocaprinat (DMC) erwiesen.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein zusätzlicher Anteil an in anderen Stellen verestertem Di- oder Triglycerin, ebenso wie gegebenenfalls ein Anteil an den verschiedenen Diestern des Di- bzw.

Triglycerins verwendet.

Vorteilhaft sind auch Triglyceryldiisostearat (Nomenklatur analog CTFA: Polyglyceryl-3-diisostearat), Isostearyldiglycerylsuccinat, Diglycerylsesquiosostearat (Nomenklatur analog CTFA: Polyglyceryl-2-sesquiosostearat), Triglycerylpolyhydroxystearat (Nomenklatur analog CTFA: Polyglyceryl-2-polyhydroxystearat).

5 Auch Cetearylisononanoat, Dicoetyl-pentaerythrityl-distearylcitrat, ferner die Methiconcopolyole, Cyclomethiconcopolyole, Alkylmethiconcopolyole, insbesondere Laurylmethiconcopolyol, Cetyltrimethiconcopolyol, haben sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen.

Besonders vorteilhaft werden der oder die Coemulgatoren gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten Alkylmonocarbonsäuren, Alkenylmonocarbonsäuren und Alkylendicarbonsäuren mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere Stearinsäure, Ölsäure, Bernsteinsäure, Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Undecensäure (Undecylensäure), Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Isostearinsäure, Behensäure. Es ist auch vorteilhaft, die Emulgatoren A aus der Gruppe der kosmetisch bzw. pharmazeutisch akzeptablen Salze der vorstehend genannten Carbonsäuren zu wählen, insbesondere der Alkali-, Ammonium-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und Tetraalkylammoniumsalze.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator A oder die Emulgatoren A in Konzentrationen von 0,01–20 Gew.-%, bevorzugt 0,05–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1–5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

20 Es ist erfindungsgemäß möglich, die Einsatzmengen von an sich in Ölkomponenten schwerlöslichen oder unlöslichen UV-Filtern, insbesondere 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), aber auch 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure bzw. deren Salze in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen gegenüber dem Stande der Technik zu vervielfachen.

Die Gesamtmenge an in Ölkomponenten an sich schwerlöslichen UV-Filtersubstanzen, insbesondere 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), aber auch 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure bzw. deren Salze in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1–10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5–6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zusätzliche öllösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der Lipidphase und/oder wasserlösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der wäßrigen Phase einzusetzen.

30 Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Lichtschutzformulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

Die gemäß der Erfindung einsetzbaren UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 40 – 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- 45 – Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon.

Im Sinne der Erfindung vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 50 – Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

55 Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymeregebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, wenigstens einen der UV-Filter in den Lichtschutzzubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung aus der Gruppe der Triazinderivate zu wählen, insbesondere gewählt aus der Gruppe

- 60 – 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester),
- 2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz,
- 65 – 2,4-Bis-[[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,



1,3,5-triazin,

- 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
- 2,4-Bis-[[4-(1',1',3',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, zusätzliche UVA-Filter in den erfindungsgemäßen Zubereitungen einzusetzen, welche bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Es ist auch von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Antioxidantien zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoecharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse;
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl z. B. mit Isopropanol, Propylenylkohol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Al-



kansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;

– Alkylbenzoate;

– Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

5 Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Iso-  
10 propylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

15 Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

25 Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcoöat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäuretriglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

30 Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

35 Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

40 Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

– Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.  
50

Nachfolgend soll kurz noch auf einige Besonderheiten und Unterschiede der Voraussetzungen für erfindungsgemäße O/W-Emulsionen und O/W-Mikroemulsionen eingegangen werden.

Öle und Fette unterscheiden sich unter anderem in ihrer Polarität, welche schwierig zu definieren ist. Es wurde bereits vorgeschlagen, die Grenzflächenspannung gegenüber Wasser als Maß für den Polaritätsindex eines Öls bzw. einer Ölphase anzunehmen. Dabei gilt, daß die Polarität der betreffenden Ölphase umso größer ist, je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen dieser Ölphase und Wasser ist. Erfindungsgemäß wird die Grenzflächenspannung als ein mögliches Maß für die Polarität einer gegebenen Ölkomponente angesehen.

Die Grenzflächenspannung ist diejenige Kraft, die an einer gedachten, in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen befindlichen Linie der Länge von einem Meter wirkt. Die physikalische Einheit für diese Grenzflächenspannung errechnet sich klassisch nach der Beziehung Kraft/Länge und wird gewöhnlich in mN/m (Millinewton geteilt durch Meter) wiedergegeben. Sie hat positives Vorzeichen, wenn sie das Bestreben hat, die Grenzfläche zu verkleinern. Im umgekehrten Falle hat sie negatives Vorzeichen.

Als Grenze, unterhalb derer eine Ölphase als "polar" und oberhalb derer eine Ölphase als "unpolar" gilt, werden erfindungsgemäß 30 mN/m angesehen.

Erfindungsgemäß wird für O/W-Mikroemulsionen die Ölphase vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der polaren Ölkomponenten, welche eine Polarität zwischen 10 und 30 mN/m aufweisen, wobei gewährleistet sein muß, daß mindestens

Vorteilhafte O/W-Mikroemulsionen werden erhalten, wenn die Ölphase gewählt wird aus der Gruppe der polaren Ölkompontenten, besonders bevorzugt aus der Gruppe der natürlichen, synthetischen oder halbsynthetischen Ölkompontenten, welche eine Polarität zwischen 10 und 20 mN/m aufweisen, wobei gewährleistet sein muß, daß mindestens eine nichtpolare Ölkompontente vorhanden ist.

Vorteilhaft ist auch, polare pflanzliche Öle als polare Öle der erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen zu verwenden. Die pflanzlichen Öle können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Öle der Pflanzenfamilien Euphorbiaceae, Poaceae, Fabaceae, Brassicaceae, Pedalaceae, Asteraceae, Linaceae, Flacourticeae, Violales, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe natives Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Kukuinußöl, Safloröl, Distelöl, Nachtkerzenöl und weiteren Ölen; welche mindestens 1,5 Gew.-% an Linolsäureglyceriden enthalten.

Der Zusatz von Elektrolyten bewirkt eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens eines hydrophilen Emulgators. Die hydrophilen Emulgatoren mit den vorab beschriebenen Strukturen bzw. Eigenschaften durchlaufen eine partielle Phaseninversion, in der es zu einer Solubilisierung von Wasser durch die Ölphase kommt, welche in einer stabilen Mikroemulsion resultiert.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen enthalten daher vorteilhaft Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium-, Alkylammonium-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Spezielle medizinische Anwendungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können andererseits, wenigstens grundsätzlich, die Verwendung von Elektrolyten bedingen, welche nicht ohne ärztliche Aufsicht verwendet werden sollten. Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

Die Konzentration des Elektrolyten oder der Elektrolyte sollte etwa 0,01–10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,03–8,0 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die Emulgatoren des Typs A können landsläufig als O/W-Emulgatoren angesehen werden. Ein Gehalt von etwa 5–10 Gew.-% an üblichen W/O-Emulgatoren fördert in vorteilhafter Weise die Bildung von O/W/O-Emulsionen, ein Gehalt von deutlich über 10 Gew.-% an solchen Emulgatoren führt zur Destabilisierung der O/W/O-Emulsionen.

Ferner ist gewünschtenfalls für die Herstellung erfindungsgemäßer O/W/O-Emulsionen von Vorteil, hydrophile und/oder lipophile Gelbildner einzusetzen. Diese tragen zwar in der Regel nicht zur Bildung multipler Tröpfchen bei, fördern aber die Stabilität einmal gebildeter multipler Tröpfchen.

Wenn bei einem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für O/W/O-Emulsionen der pH-Wert variiert werden soll, um ein ansonsten vorbestimmtes System in den Phaseninversionsbereich zu bringen, so ist von Vorteil, zu Beginn des Verfahrens zunächst möglichst geringe Elektrolytkonzentration in der Wasserphase einzusetzen, möglichst zunächst ganz darauf zu verzichten. Weiterhin ist von Vorteil, den Emulgator A in der Ölphase vorzulegen, beispielsweise für Stearinsäure im Konzentrationsbereich von 0,5–5 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-%. Vorteilhaft ist die Gegenwart eines nicht unter die Definition des Emulgators A fallenden Emulgators im Konzentrationsbereich von ca. 5–10 Gew.-%, insbesondere etwa 7 Gew.-%.

Die Variation des pH-Wertes sollte vorteilhaft erst erfolgen, wenn die W/O-Emulsion sich gebildet hat, beispielsweise durch Zufügen von NaOH.

Dabei liegt im allgemeinen Fachwissen des Fachmannes und bedarf keinerlei erfinderischen Dazutuns, für einen gegebenen Emulgator oder ein gegebenes Emulgatorsystem in einem gegebenen Wasser/Ölphasensystem den Temperatur- bzw. pH-Bereich zu ermitteln, in welchem Phaseninversion stattfindet. Als allgemeiner Richtwert für den PIT bei üblichen Emulgatorkonzentrationen kann ein Temperaturbereich von etwa 40–90°C angegeben werden. Im allgemeinen sinkt der PIT bei steigender Emulgatorkonzentration.

Es können während dieses Verfahrens gewünschtenfalls ferner die in der Kosmetik oder medizinischen Galenik üblichen Grund-, Hilfs-, Zusatz-, und/oder Wirkstoffe zugegeben werden. Es ist dem Fachmann klar, zu welchem Zeitpunkt solche Stoffe dem Prozeß beigegeben werden können, ohne daß die Eigenschaften der zu erzielenden Emulsion wesentlich beeinträchtigt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das Wesen der vorliegenden Erfindung näher umreißen, ohne die Erfindung einzuschränken.

#### Beispiel 1

	Gew.-%
Stearinsäure	2,00
Isostearinsäure	2,00
Cetyldimethiconcopolyol	1,00
Caprylsäure/Caprinsäuretriglycerid	2,00
Octyldodecanol	1,00
Cetylstearylisononanoat	2,00
Dimethicon	0,50
Vitamin E-Acetat	0,50
Anisotriazin	2,00
Titandioxid	1,00

		Gew.-%
	Konservierung	0,50
	Glycerin	5,00
	Xanthangummi	0,10
5	Bisimidazylat	3,00
	mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
	Wasser	ad 100,00

- 10 Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

15

## Beispiel 2

		Gew.-%
	Stearinsäure	3,00
	Isostearinsäure	3,00
20	Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	2,00
	Octyldodecanol	2,00
	Dicaprylylether	2,00
	Dimethicon	1,00
	Mineralöl	5,00
25	Butylenglycoldicaprylatcaprat	5,00
	Vitamin E-Acetat	0,50
	Diocetylbutamidotriazon	2,00
	Octyitriazon	1,00
	Methylbenzylidencampher	4,00
30	Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
	Konservierung	0,50
	Glycerin	5,00
	Pemulen TR1®	0,20
	Bisimidazylat	2,00
35	mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
	Wasser	ad 100,00

- 40 Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

45

## Beispiel 3

		Gew.-%
	Stearinsäure	3,00
	Isostearinsäure	4,00
	PEG-30-dipolyhydroxystearat	2,00
50	Dicaprylylether	2,00
	Dimethicon	2,00
	Mineralöl	4,00
	Isohexadekan	3,00
	Vitamin E-Acetat	0,50
55	Konservierung	0,50
	Glycerin	3,00
	Bisimidazylat	3,00
	mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
	Wasser	ad 100,00

60

- 65 Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Beispiel 4

	Gew.-%	
Stearinsäure	5,00	
Isostearinsäure	2,00	5
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearat	1,00	
Cetyldimethiconcopolyol	2,00	
Dicaprylylether	2,00	
Butylenglycoldicaprylat/caprat	5,00	
C <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoat	5,00	10
Vitamin E-Acetat	0,50	
Octyltriazon	2,00	
Methylbenzylidencampher	4,00	
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00	
Titandioxid	1,00	15
Konservierung	0,50	
Glycerin	3,00	
Xanthangummi	0,10	
Bisimidazylat	4,00	
mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt		20
Wasser	ad 100,00	

Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Beispiel 5

	Gew.-%	
Stearinsäure	3,00	
Isostearinsäure	2,00	
Cetyldimethiconcopolyol	2,00	
PEG-30-dipolyhydroxystearat	0,50	35
Dicaprylylether	5,00	
Dimethicon	2,00	
Isohexadekan	1,00	
Vitamin E-Acetat	0,50	
Titandioxid	2,00	40
Konservierung	0,50	
Glycerin	5,00	
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00	
Bisimidazylat	1,00	
mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt		45
Wasser	ad 100,00	

Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Beispiel 6

	Gew.-%	
Ceteareth-12	3,00	
Cetylstearylalkohol	1,50	
Caprylsäure/Caprinsäuretriglycerid	4,00	
Cetylstearylisononanoat	1,00	60
Dimethicon	1,00	
Butylenglycoldicaprylat/caprat	5,00	
C <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoat	3,00	
Vitamin E-Acetat	0,50	
Dioctylbutamidotriazon	1,00	65
Anisotriazin	3,00	
Octyltriazon	2,00	

	Gew.-%
Konservierung	0,50
Glycerin	5,00
Bisimidazylat	2,00
5 mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
Wasser	ad 100,00

Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Beispiel 7

	Gew.-%
Glycerinmonostearat	4,00
Ceteareth-12	1,50
Caprylsäure/Caprinsäuretriglycerid	2,00
20 Mineralöl	5,00
Vitamin E-Acetat	0,50
Diocetylbutamidotriazon	0,50
Octyltriazon	1,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
25 Konservierung	0,50
Glycerin	10,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	1,00
Bisimidazylat	1,50
mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
30 Wasser	ad 100,00

Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Beispiel 8

	Gew.-%
Glycerinmonostearat SE	4,50
Ceteareth-20	1,00
Dicaprylylether	5,00
Cetylstearylisononanoat	5,00
45 Dimethicon	2,00
Vitamin E-Acetat	0,50
Diocetylbutamidotriazon	1,00
Anisotriazin	1,00
Konservierung	0,50
50 Glycerin	5,00
Bisimidazylat	4,00
mit Natronlauge wird der gewünschte pH-Wert eingestellt	
Wasser	ad 100,00

Die Bestandteile der Ölphase werden vereinigt, worauf das Gemisch homogenisiert, dann mit der Wasserphase vereinigt und auf eine Temperatur von 80–85°C (d. h., in den Phaseninversionstemperaturbereich des Systems) gebracht wird, hernach wird auf Raumtemperatur abgekühlt (also aus dem Phaseninversionstemperaturbereich des Systems wieder heraus gebracht).

## Patentansprüche

## 1. Öl-in-Wasser-Emulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen

(a) enthaltend mindestens einen Emulgator (Emulgator A), gewählt aus der Gruppe der Emulgatoren mit folgenden Eigenschaften:

– ihre Lipophilie ist entweder abhängig vom pH-Wert, dergestalt daß durch Erhöhung oder Senkung des pH-Wertes die Lipophilie zunimmt oder abnimmt, wobei unerheblich ist, welche der beiden Möglichkeiten der Änderung der Lipophilie durch die Erhöhung bzw. Senkung des pH-Wertes bewirkt wird, und/

oder

– ihre Lipophilie ist abhängig von der Temperatur, dergestalt, daß die Lipophilie mit steigender Temperatur zunimmt und deren Hydrophilie mit sinkender Temperatur zunimmt,

(b) ferner gegebenenfalls weitere in der Ölphase oder der Wasserphase lösliche oder dispergierbare Substanzen, darunter bevorzugt solche, gewählt aus der Gruppe der nicht unter die Definition des Emulgators A fallende Emulgatoren, insbesondere solche, die vorwiegend als W/O-Emulgatoren wirken,

(c) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen aus der Gruppe der Verbindungen, welche mindestens zwei Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen an ihrem Molekülgerüst tragen.

2. O/W-Makroemulsionen oder O/W-Mikroemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator A oder die Emulgatoren A in Konzentrationen von 0,01–20 Gew.-%, bevorzugt 0,05–10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1–5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

3. O/W-Makroemulsionen oder O/W-Mikroemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% an sulfonierten UV-Filtersubstanzen enthalten.

---

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Fig. 1

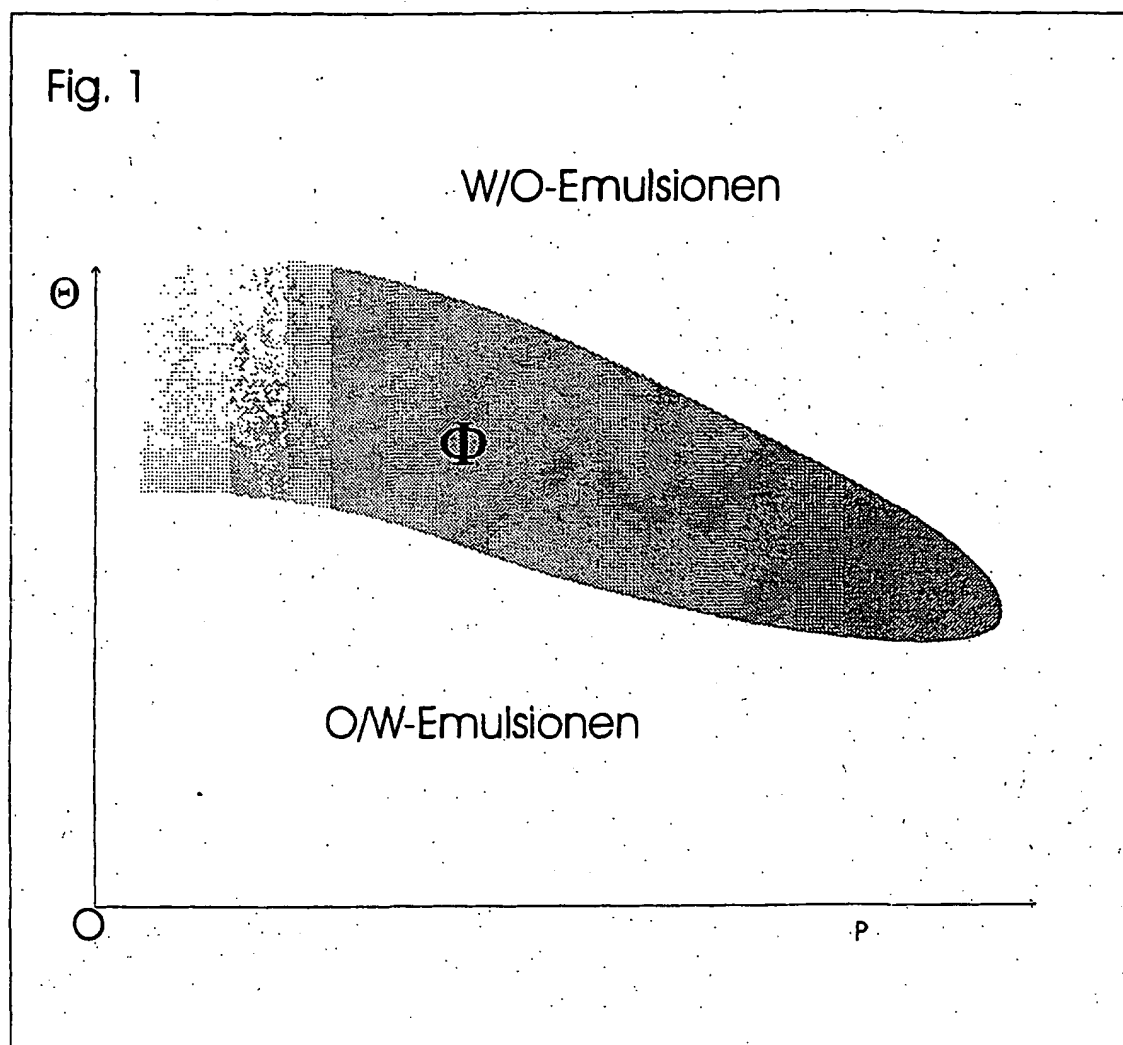




Fig. 2

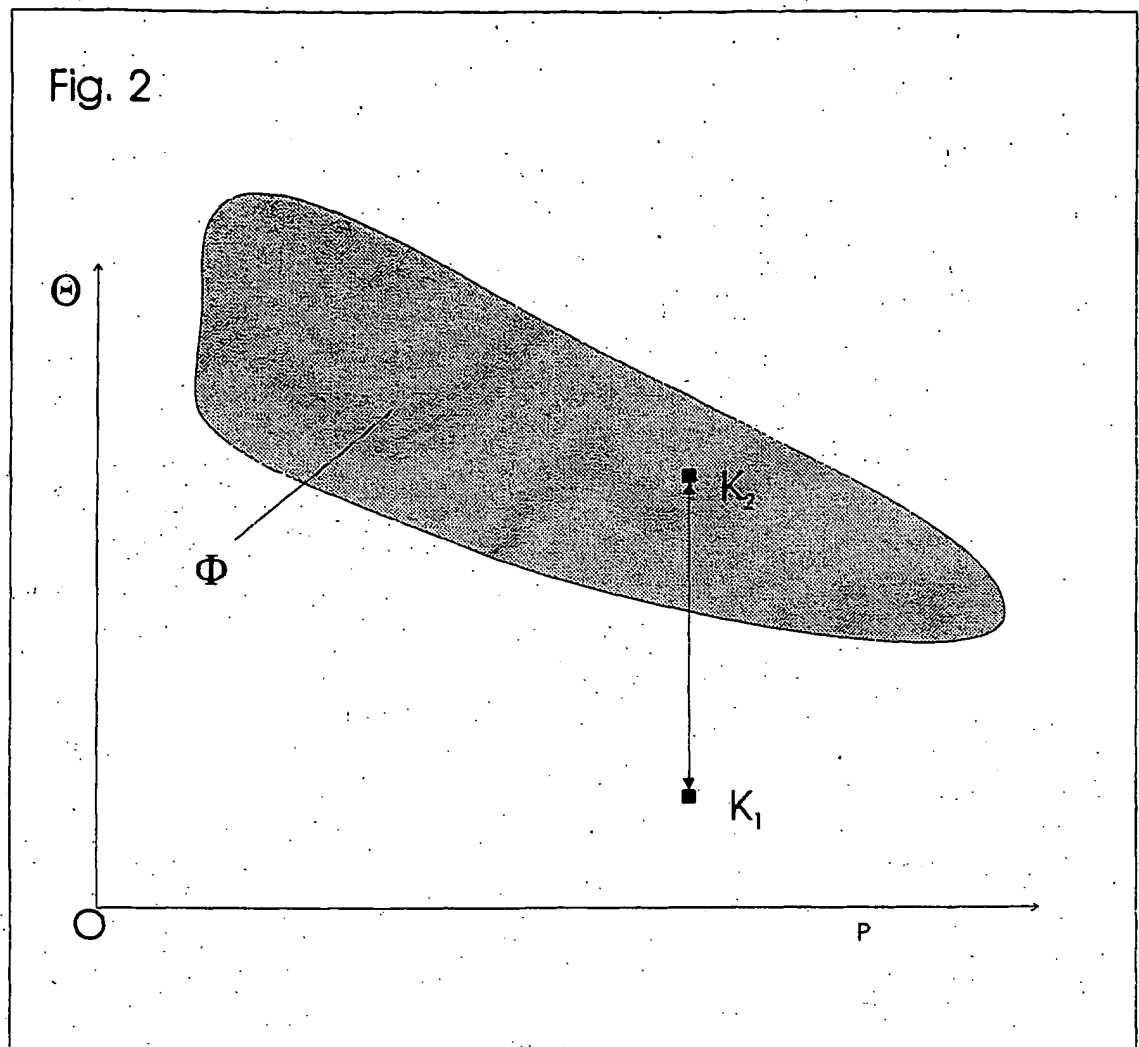
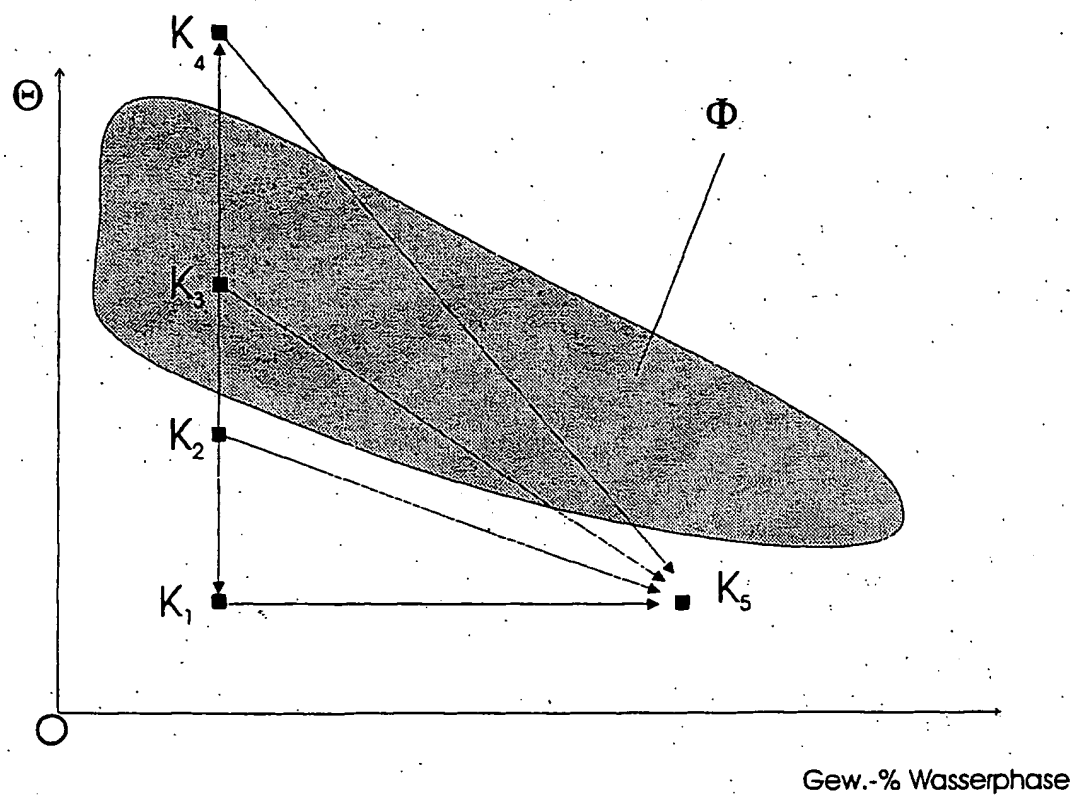
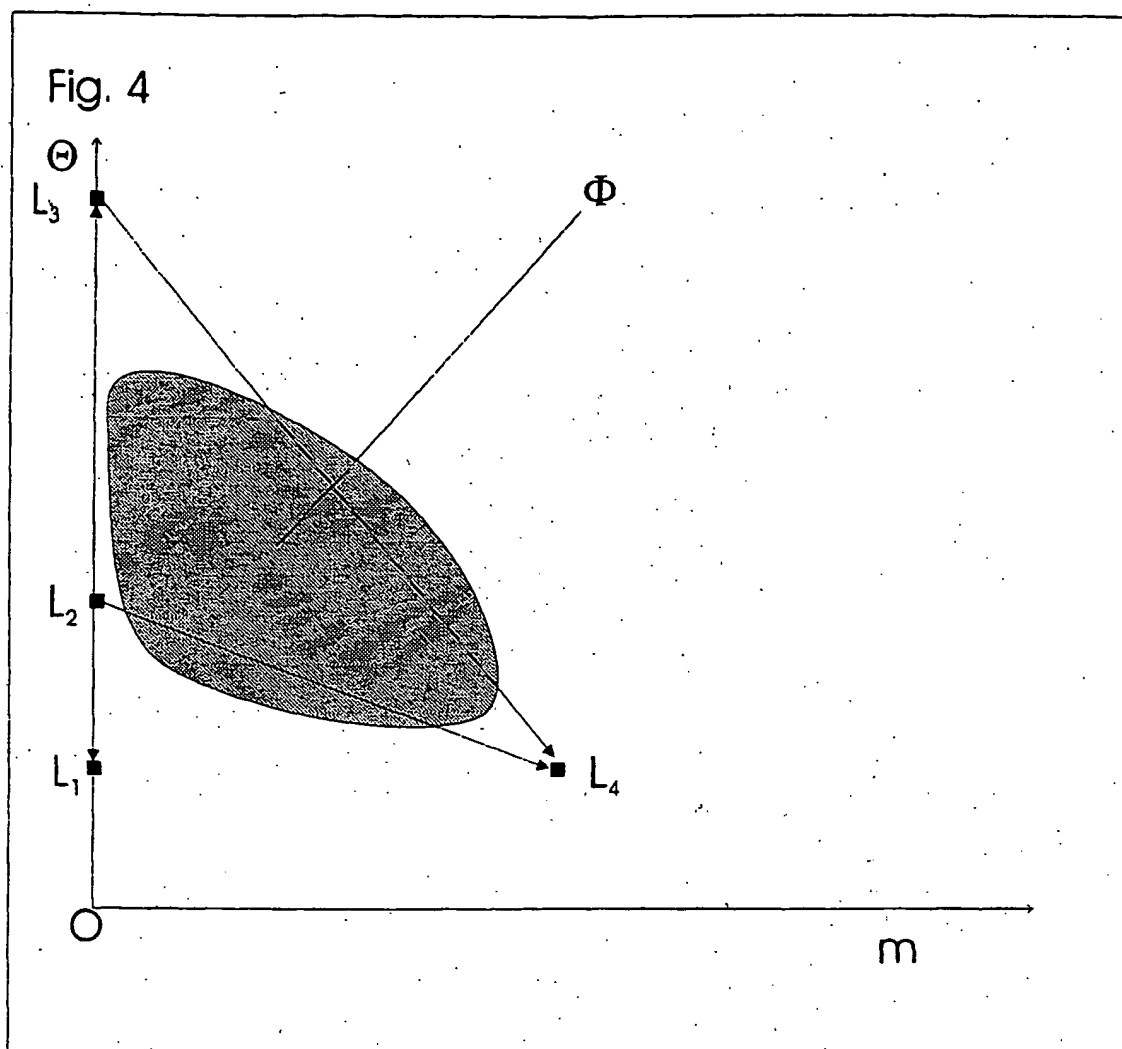


Fig. 3





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**